

LAMINAR BOEHMITE PARTICLE AND ITS MANUFACTURING METHOD

Patent number: JP2001180930
Publication date: 2001-07-03
Inventor: ONO AKIRA; SHITO RYUICHI; FUKUDA YUSHI
Applicant: YKK CORP
Classification:
- **international:** C01F7/34; C08K3/10; C09C1/40
- **european:**
Application number: JP19990374368 19991228
Priority number(s):

Abstract of JP2001180930

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a gross boehmite particle keeping flat shape which makes itself disperse, or homogenize easily in the rubber, plastic or paint by paying attention to laminar shape of boehmite particle.

SOLUTION: The crystal form of laminar boehmite particle is a rhombic system. The diameter of the particle is 5 to 50 &mu m, and its aspect ratio is 3-200. The length of an a-axis (long diameter) of wide crystal face is 5 to 50 &mu m, and the ratio of the a-axis length to b-axis length of thickness direction (aspect ratio) is 3 to 200 of flat shape.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-180930

(P2001-180930A)

(43)公開日 平成13年7月3日(2001.7.3)

(51)Int.Cl.⁷

C 0 1 F	7/34	識別記号
C 0 8 K	3/10	
C 0 9 C	1/40	
// C 0 9 K	3/14	5 5 0

F I	テマコト [*] (参考)	
C 0 1 F	7/34	Z 4 G 0 7 6
C 0 8 K	3/10	4 J 0 0 2
C 0 9 C	1/40	4 J 0 3 7
C 0 9 K	3/14	5 5 0 C

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平11-374368

(22)出願日 平成11年12月28日(1999.12.28)

(71)出願人 000006828
ワイケイケイ株式会社
東京都千代田区神田和泉町1番地

(72)発明者 小野 晃
富山県滑川市上小泉13

(72)発明者 紫藤 隆一
富山県黒部市生地神区86-303

(72)発明者 福田 雄史
富山県黒部市音掛844-2

(74)代理人 100078994
弁理士 小松 秀岳 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】薄片状ベーマイト粒子及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】ベーマイト粒子が持つ板状形に注目し、扁平性を維持しながら粒子径の粗大な粒子を提供し、ゴム、プラスチック、塗料中で分散、均一化をしやすくする。

【解決手段】結晶形が斜方晶系で粒子径が $5\text{ }\mu\text{m}$ を超える $50\text{ }\mu\text{m}$ まであり、アスペクト比が3~200である薄片状ベーマイト粒子である。粒子の広大な結晶面のa軸長(長径)が $5\text{ }\mu\text{m}$ を超え $50\text{ }\mu\text{m}$ まであり、かつ、a軸長と厚さ方向のb軸長の比(アスペクト比)が3~200の扁平形状をもつものである。

(2) 001-180930 (P 2001-J 撮械

【特許請求の範囲】

【請求項1】結晶形が斜方晶系で粒子径が $5\mu\text{m}$ を超える $50\mu\text{m}$ までであり、アスペクト比が3～200であることを特徴とする薄片状ベーマイト粒子。

【請求項2】粒子の広大な結晶面の、a軸長（長径）が $5\mu\text{m}$ を超える $50\mu\text{m}$ までであり、かつa軸長と厚さ方向のb軸長の比（アスペクト比）が3～200の扁平形状をもつ請求項1記載の薄片状ベーマイト粒子。

【請求項3】粒子の広大な結晶面のc軸長（短径）が $3\mu\text{m}$ から $50\mu\text{m}$ である請求項2記載の薄片状ベーマイト粒子。

【請求項4】水酸化アルミニウム又はアルミナ水和物を合成温度 $150\sim350^\circ\text{C}$ 、合成圧力 $0.1\sim10\text{ MPa}$ の範囲で水熱合成を行うベーマイト粒子の製造方法において、合成温度までの昇温に際し、少なくとも 100°C 以上の範囲の昇温速度を $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 以下で行うことと特徴とする薄片状ベーマイト粒子の製造方法。

【請求項5】水酸化アルミニウム又はアルミナ水和物が平均粒径 $0.2\sim50\mu\text{m}$ である請求項4記載の薄片状ベーマイト粒子の製造方法。

【請求項6】アルカリ金属の水酸化物またはアルカリ金属塩の存在下で水熱合成を行う請求項4記載の薄片状ベーマイト粒子の製造方法。

【請求項7】水酸化アルミニウム、アルミナ水和物 1 mol に対し、アルカリ金属の水酸化物またはアルカリ金属塩を $2\times10^{-3}\text{ mol}$ ～ $3\times10^{-1}\text{ mol}$ の範囲で添加し、水熱合成を行うことを特徴とする請求項6記載の薄片状ベーマイト粒子の製造方法。

【請求項8】スラリー濃度（スラリー中の水酸化アルミニウム、アルミナ水和物濃度）を 1 wt\% ～ 60 wt\% に調整して水熱合成を行う請求項4記載の薄片状ベーマイト粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ゴム・プラスチック用フィラー及び顔料、塗工材、研磨剤、セラミックス原料として使用される、薄肉粗大でかつ分散性の良い薄片状ベーマイト粒子及び該粒子を効率よく製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】バイヤー法によって得られる水酸化アルミニウムからベーマイトを製造する方法として、水酸化アルミニウムを大気中で加熱処理する方法がある。しかし、当処理粉体中には凝集粒子が多く存在し、粒子形状も粒状で不均一である。さらに、加熱処理品は α 、 γ 等のアルミナとの混合物となりやすく単相は得られにくい。

【0003】そこで水酸化アルミニウムを水性スラリーにし、オートクレーブ中で水熱処理することにより粒子形状の整ったベーマイトが得られている。さらに水熱処

理により製造する方法において、粒子の形状制御を目的とした研究が行われている。板状ベーマイトの結晶外形を第1図に示す。従来の粒子形状制御技術において微細化させるもの（特開平5-279019号公報参照）はあるが、a軸、c軸共に成長した広大な面を持つ薄片状粒子は実現されていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】加熱処理法によって製造されたベーマイト粒子をフィラーとして用いると、粒子形状が粒状や不定形の為、ゴムやプラスチックの補強効果は得られにくい。顔料として塗料に添加した時には塗膜の表面平滑性が悪いなどの問題が生じる。また、加熱処理法による粒子は遷移アルミナ又は活性アルミナなどを多く含み粒子の比表面積が大きいため、塗料にしたときの粘度上昇が大きく塗工性に悪影響を及ぼすことがある。研磨剤として用いた場合研磨効果はあるが、被研磨物の平滑性、光沢性が得られにくい。さらに、セラミックス原料として使用した場合粒子が不定形や凝集のため焼結体の緻密性が上がらない問題があった。

【0005】熱合成法で作製される従来の板状ベーマイト粒子をフィラーや顔料として使用した場合、粒径が小さいために、ゴム、プラスチック、塗料中で分散、均一化しにくい問題があった。

【0006】そこで、本発明の目的はベーマイト粒子が持つ板状形に注目し、扁平性を維持しながら粒子径の粗大な粒子を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記（1）～（8）の構成よりなる。

（1）結晶形が斜方晶系で粒子径が $5\mu\text{m}$ を超える $50\mu\text{m}$ まであり、アスペクト比が3～200であることを特徴とする薄片状ベーマイト粒子。

（2）粒子の広大な結晶面の、a軸長（長径）が $5\mu\text{m}$ を超える $50\mu\text{m}$ までであり、かつa軸長と厚さ方向のb軸長の比（アスペクト比）が3～200の扁平形状をもつ上記（1）記載の薄片状ベーマイト粒子。

（3）粒子の広大な結晶面のc軸長（短径）が $3\mu\text{m}$ から $50\mu\text{m}$ である上記項（2）記載の薄片状ベーマイト粒子。

（4）水酸化アルミニウム又はアルミナ水和物を合成温度 $150\sim350^\circ\text{C}$ 、合成圧力 $0.1\sim10\text{ MPa}$ の範囲で水熱合成を行うベーマイト粒子の製造方法において、合成温度までの昇温に際し、少なくとも 100°C 以上の範囲の昇温速度を $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 以下で行うことを特徴とする薄片状ベーマイト粒子の製造方法。

（5）水酸化アルミニウム又はアルミナ水和物が平均粒径 $0.2\sim50\mu\text{m}$ である上記（4）記載の薄片状ベーマイト粒子の製造方法。

（6）アルカリ金属の水酸化物またはアルカリ金属塩の

(3) 001-180930 (P2001-0.械

存在下で水熱合成を行う上記(4)記載の薄片状ベーマイト粒子の製造方法。

【0011】(7) 水酸化アルミニウム、アルミナ水和物1molに対し、アルカリ金属の水酸化物またはアルカリ金属塩を 2×10^{-3} mol~ 3×10^{-1} molの範囲で添加し、水熱合成を行うことを特徴とする上記

(6) 記載の薄片状ベーマイト粒子の製造方法。

【0012】(8) スラリー濃度(スラリー中の水酸化アルミニウム、アルミナ水和物濃度)を1wt%~60wt%に調整して水熱合成を行う上記(4)記載の薄片状ベーマイト粒子の製造方法。

【0013】即ち本発明は、水と原料粉体とをオートクレープに充填密封し昇温速度を制御し、加熱して水熱処理することにより、少なくとも粒子径が $5\text{ }\mu\text{m}$ を超えるアスペクト比が3~200である薄肉板状ベーマイト粒子及びその形状を制御する製造方法を提供することである。本発明において製造される板状ベーマイトの形状は第1図のようになる。ここで言う粒子径とはa軸長(長径)を示し、アスペクト比はa軸長/b軸長で表わされる。具体的にはa軸長が $5\text{ }\mu\text{m}$ を超えて、さらにc軸長(短径)が $3\text{ }\mu\text{m}$ を超える広大な結晶面を有するのに対し、厚みを規定するb軸長が小さい扁平粒子となる。

【0014】本発明において原料である水酸化アルミニウム、アルミナ水和物はとくに限定されるものではなく、バイヤー法工程より得られたギブサイト型水酸化アルミニウムやアモルファス状のものが使用できる。これらの原料はあらかじめ粒度調整を行ない、平均粒径にて $0.2\text{ }\mu\text{m}$ ~ $50\text{ }\mu\text{m}$ 好ましくは $0.4\text{ }\mu\text{m}$ ~ $10\text{ }\mu\text{m}$ 、さらには $1\text{ }\mu\text{m}$ を超えるようにするとよい。原料の微細化(平均粒径 $<0.2\text{ }\mu\text{m}$)は合成後の、ベーマイトの微細化につながり、a軸長で $5\text{ }\mu\text{m}$ を超える粒子径が得られない。平均粒径 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上の原料を使用した場合、粒子の厚みが増大し、アスペクト比3未満の粒子が現れる。また合成後の粒子は凝集の多いものになり、板状粒子を1次粒子化出来ない。

【0015】原料粉体の粒度調整方法はボールミル、媒体攪拌ミルが主に用いられるが、これに限定されるものではない。本発明は上記原料と水を混合したスラリーを水熱合成する。このスラリーの濃度は1wt%~60wt%好ましくは20wt%~50wt%である。60wt%を超えると粒子径が微細化の傾向を示し $5\text{ }\mu\text{m}$ を超える形の良い板状粒子は合成できない。つまり、合成される粒子における板状形の陥や辺の形が崩れる。より形状の整った粒子を得るために、スラリー濃度を20wt%~50wt%の範囲にすることが好ましい。

【0016】板状粒子の厚さを薄くし、アスペクト比を大きくするにはアルカリ金属の水酸化物またはアルカリ金属塩を添加することが好ましい。特に水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが適当であるが必ずしもこれに限られるものではない。 NaCO_3 、 KCO_3 、 Na_2S 等の

様に加水分解して塩基性を示す塩として添加することも可能である。

【0017】反応温度は150°C~350°Cであり好ましくは170°C~300°Cである。スラリーの最高温度を150~170°Cで行う場合、ベーマイト化の反応を完了させるために昇温後、長時間の保持を要するため、効率的に製造する上では、170~300°Cで行なうことが好ましい。

【0018】ここで、反応温度に到るまでの昇温速度は100°C以上の水熱条件において200°C/h以下に調整しなければいけない。好ましくは100°C/h以下の範囲で行なうのがよい。昇温速度200°C/hを超えると、ベーマイト粒子は、微細な粒子となりやすく、凝集粒子も多く発生する。なお、室温からの昇温に際し、上記のような昇温速度にて行っても良い。

【0019】合成圧力は0.1MPa~10MPa好ましくは0.5MPa~7MPaとする。合成温度・圧力の関係は $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系状態図で $\gamma-\text{A}1\text{OOH}$ (ベーマイト)の範囲でなければならない。合成圧力0.1MPa以上を要するのは、この範囲を外れた低圧下では、ベーマイトが合成できず、生成物が凝集した塊状の形状を有するからである。また合成圧力10MPa以上になると粒子はb軸方向にも成長し厚肉化の傾向を示すので好ましくない。

【0020】

【作用】本発明により、具体的にはa軸長(長径) $5\text{ }\mu\text{m}$ を超えて $50\text{ }\mu\text{m}$ 、c軸長(短径) $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 、b軸長が $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下でアスペクト比3~200、比表面積 $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ ~ $15\text{ m}^2/\text{g}$ の粗大薄片状ベーマイト粒子を合成することが出来る。上記の範囲で原料粒度、添加剤の添加量、昇温速度を規定することによって粒子径(a軸長)とc軸長が、添加剤の添加量、合成圧力を規定することによって厚み(b軸長)が制御できる。

【0021】このように粒径 $5\text{ }\mu\text{m}$ を超えて $50\text{ }\mu\text{m}$ までの粗大薄片状粒子は下記の材料中で配向しやすい特徴があり、さらに好ましくは $6\text{ }\mu\text{m}$ 以上でその効果がより期待できる。この粒子をフィラーとしてプラスチック及びゴムの中に充填したとき、板状粒子は良分散状となる。また配向性が高い事も併せ、引張強度、引張応力等の補強性が向上する。さらに、成形後の収縮率も低下する。

【0022】また、塗料用顔料、印刷用シート等の塗工剤として使用した場合、塗料の粘度上昇が抑えられることにより、流動性、塗工性が維持できる。塗装後、板状粒子は塗膜中に平行に配向することにより、塗膜の劣化を防ぎ、また塗膜内部への腐食物質の侵入防止効果が期待できる。塗膜表面への粒子の突出は確認されないことから、優れた表面平滑性を持ち、光沢性を示す塗膜することが出来る。

(4) 001-180930 (P2001-P) 機械

【0023】研磨剤として使用した場合研磨中に粒子の配向が起こり、その効果によって被研磨物の表面平滑性の向上が出来る。さらに、セラミックス原料として使用した場合、粒子配向状態で焼結できることにより、緻密性を向上することが出来る。

【0024】

【実施例】以下、具体的な実施例について述べる。

【実施例1】出発原料である水酸化アルミニウムを予めボールミル等で粉碎し平均粒径4.0 μmに粒度調整を行った。上記原料と水を混合し40wt%のスラリーを作製した後、水酸化ナトリウムを添加せず圧力容器に充填し、昇温速度5°C/hで300°Cまで昇温し、2時間保持した。容器を冷却後生成物を純水にて洗浄、沪過を行ない100°Cの乾燥器で12時間乾燥して白色の粉体を得た。

【0025】本粉体はX線回折分析の結果ベーマイトの結晶構造を有し、粒子形状測定結果は粒子径6.0 μm、厚さ1.50 μm、アスペクト比4である。

【実施例2】上記実施例1において、水酸化アルミニウム1molにつき水酸化アルミニウム 4×10^{-2} molを添加して水熱合成を行い白色の粉体を得た。

【0026】本粉体はX線回折分析の結果ベーマイトの結晶構造を有し、粒子形状測定結果は粒子径8.0 μm、厚さ0.25 μm、アスペクト比32である。

【実施例3】上記実施例2における水酸化ナトリウムの添加量を、水酸化アルミニウム1molにつき 8×10^{-2} molと増量して水熱合成を行い、白色の粉体を得

た。

【0027】本粉体はX線回折分析の結果ベーマイトの結晶構造を有し、粒子形状測定結果は粒子径6 μm、厚さ0.10 μm、アスペクト比60である。

【実施例4】上記実施例1の水熱合成において昇温速度を1°C/hで200°Cまで昇温し、2時間保持し、白色の粉体を得た。

【0028】本粉体はX線回折分析の結果ベーマイトの結晶構造を有し、粒子形状測定結果は粒子径12.0 μm、厚さ4.00 μm、アスペクト比3である。

【実施例5】上記実施例2の水熱合成において昇温速度を1°C/hで200°Cまで昇温し、2時間保持し、白色の粉体を得た。

【0029】本粉体はX線回折分析の結果ベーマイトの結晶構造を有し、粒子形状測定結果は粒子径10.0 μm、厚さ0.30 μm、アスペクト比33である。

【比較例1】上記実施例2において昇温速度300°C/hに急速昇温して300°C、2時間保持を行い、白色の粉体を得た。

【0030】本粉体はX線回折分析の結果ベーマイトの結晶構造を有し、粒子形状測定結果は粒子径1.5 μm、厚さ0.08 μm、アスペクト比19である。以上実施例1~5、比較例1で得られた板状ベーマイト粒子の粒子径及び厚さ、アスペクト比を表1に示す。

【0031】

【表1】

表 1

	スラリー濃度(wt%)	Al(OH) ₃ 1molに対するNaOHの添加量(mol)	スラリーの昇温速度(°C/h)	粒径(μm)	粒子厚さ(μm)	アスペクト比(-)
実施例1	40	0	5	6.0	1.50	4
実施例2	40	4×10^{-2}	5	8.0	0.25	32
実施例3	40	8×10^{-2}	5	6.0	0.10	60
実施例4	40	0	1	12.0	4.00	3
実施例5	40	4×10^{-2}	1	10.0	0.30	33
比較例1	40	4×10^{-2}	300	1.5	0.08	19

【0032】

【発明の効果】以上の様に本発明の効果として、粒子径5.0 μmを超えて且つアスペクト比3~200の板状ベーマイトの粒子形状を得ることが出来る。粒子形状が均一で、かつ分散性も良いベーマイト粒子が、本発明によって高収率で製造することが出来る。この粉体をフィラーとして混練したプラスチックやゴム等は、その優れた分散性、配向性により補強効果が得られる。この粉体を顔料、塗工材として分散した塗料は優れた腐食物質の

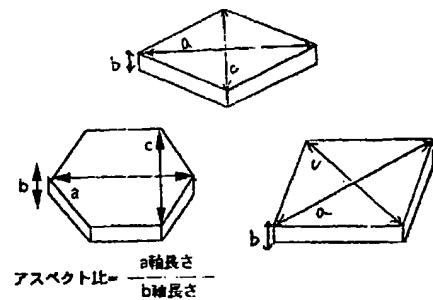
侵入防止効果を示す。また表面の平滑性が高く、光沢性のある塗膜を得ることができる。研磨剤として使用すると、粉体の配向によって被研磨物の平滑性向上が得られる。さらにセラミック用原料として使用した場合、緻密な焼結体を提供することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明により製造される板状粒子の形状を表す模式図である。

(5) 001-180930 (P 2001-0730)

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G076 AA02 AC02 AC04 BA12 BB03
BB06 BC07 BD02 CA08 CA22
CA26 CA29 DA02 DA15 DA30
FA08
4J002 AC001 DE046 DE146 FA016
FD016 FD096
4J037 AA24 CA10 CA12 DD02 DD05
DD10 EE16 EE43 EE47 FF15

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.